

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 658 513 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94119307.0**

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 33/16, C04B 30/00**

(22) Anmeldetag: **07.12.94**

(30) Priorität: **14.12.93 DE 4342548**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.06.95 Patentblatt 95/25

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Jansen, Rolf-Michael, Dr.**
Johann-Strauss-Strasse 18
D-65799 Kelkheim (DE)
Erfinder: **Zimmermann, Andreas, Dr.**
Im Dürren Kopf 27a
D-64347 Griesheim (DE)
Erfinder: **Jacquinet, Eric**
22, rue de la Fontaine St. Martin
F-60350 Attichy (FR)
Erfinder: **Smith, Douglas M., Prof.**
1412 Marquette PL NE
Albuquerque, NM 87106 (US)

(54) **Xerogelee, Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung modifizierter SiO₂-Gele, "Xerogelee" genannt, sowie die so hergestellten Xerogelee selbst und deren Verwendung.

Die Xerogelee werden dadurch hergestellt, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung ansäuert, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel polymerisiert, mit einem organischen Lösungsmittel weitgehend das Wasser aus dem Gel auswäscht, dieses mit einem Silylierungsmittel umsetzt und dann bei -30 bis 200 °C und 0,001 bis 20 bar trocknet.

EP 0 658 513 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung modifizierter SiO_2 -Gele, im folgenden "Xerogele" genannt, sowie die so hergestellten Xerogele selbst und deren Verwendung.

Die hergestellten Xerogele sind den üblichen SiO_2 -Aerogelen verwandt, aber nicht mit ihnen identisch.

SiO_2 -Aerogele sind dafür bekannt, daß sie hervorragende Isolationswirkung besitzen. Sie werden beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt ist. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gekollaps kann dadurch verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Ges während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellverfahren sind bekannt, z. B. aus EP-A-0 396 076 oder WO 92 03378. Diese Technik erfordert aber beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol eine Temperatur über 240°C und Drücke über 40 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO_2 vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 40°C , der benötigte Druck liegt aber dann bei 80 bar.

Es wurde nun gefunden, daß man SiO_2 -Gele bei unterkritischen Bedingungen trocknen kann (d.h. bei der Trocknung liegt eine Flüssigphase und eine Gasphase vor), wenn man sie vor der Trocknung mit einem Silylierungsmittel umsetzt. Die erhaltenen Produkte werden im folgenden als "Xerogele" bezeichnet. Sie sind hervorragende Wärmeisolationismittel.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Xerogelen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionentauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert $\leq 2,2$ bringt,
- b) die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polymerisiert und, falls in Schritt a) eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
- d) das in Schritt c) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umsetzt,

e) das in Schritt d) erhaltene silylierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar trocknet.

In Schritt a) wird vorzugsweise ein saures Ionentauscherharz eingesetzt; dabei sind vor allem solche geeignet, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind vor allem Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Wasserglas wird im allgemeinen Natrium- oder Kaliumwasserglas verwendet.

In Schritt b) wird als Base im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt. Falls in Schritt a) eine Mineralsäure verwendet wurde, wird das mit Hilfe der Base erzeugte SiO_2 -Gel mit Wasser elektrolytfrei gewaschen; vorzugsweise wird dabei solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser dieselbe elektrische Leitfähigkeit hat wie entmineralisiertes Wasser.

Vor Schritt c) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 20 bis 90°C , vorzugsweise bei 20 bis 70°C , und einem pH-Wert von 6 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 bis 48 Stunden, insbesondere 1 bis 24 Stunden.

In Schritt c) wäscht man das Gel vorzugsweise solange mit einem organischen Lösungsmittel, bis der Wassergehalt des Gels kleiner als 2 Gew.-% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, oder aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, Toluol. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Man kann auch zuerst das Wasser mit einem Alkohol auswaschen und dann diesen mit einem Kohlenwasserstoff auswaschen.

Die Schritte a) bis c) werden im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 70°C durchgeführt.

In Schritt d) wird das Lösungsmittelhaltige Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden im allgemeinen Silane der Formeln $\text{R}^1_{4-n}\text{SiCl}_n$ oder $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$ mit $n = 1$ bis 3 eingesetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Auch Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Mono-, Di- oder Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan oder Hexamethyldisilazan. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C , vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt, wenn nötig in einem Lösungsmittel.

Vor Schritt e) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt c) genannten. Analog sind die dort

als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt e) wird das silylierte, und vorzugsweise danach gewaschene Gel bei Temperaturen von -30 bis 200 °C, vorzugsweise 0 bis 100 °C, sowie Drücken von 0,001 bis 20 bar, vorzugsweise 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, getrocknet. Höhere Temperaturen als 200 °C und/oder höhere Drücke als 20 bar sind ohne weiteres möglich, aber sie sind mit überflüssigen Aufwand verbunden und bringen keine Vorteile mit sich. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß bei der Trocknung Temperaturen und Drücke genügen, die für die üblichen Lösungsmittel weit unter deren kritischen Temperaturen und Drücke liegen. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% hat.

Die erfindungsgemäßen Verfahren soll an einem Beispiel verdeutlicht werden.

Beispiel

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 8 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 2:3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen ®Duolite C20) gerührt, bis der pH der wäßrigen Lösung = 1,5 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 0,5 molarer NH₄OH-Lösung auf einen pH von 4 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 24 Stunden bei 50 °C gereift und anschließend das Wasser mit 3 l Ethanol extrahiert. Aus dem so hergestellten Gel wurde das Ethanol mit 1,5 l n-Hexan bei 50 °C extrahiert. Anschließend wurde das hexanhaltige Gel mit Trimethylchlorsilan (TMCS) silyliert (0,05 g TMCS pro Gramm nasses Gel), dann wieder mit 0,5 l n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40 °C, dann 2 Stunden bei 50 °C und 12 Stunden bei 150 °C).

Das so erhaltene, transparente Xerogel hatte eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche lag bei 950 m²/g. Der λ-Wert lag bei 0,016 W/mk.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Xerogelen, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 2,2 bringt,
 - b) die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel poly-

merisiert und, falls in Schritt a) eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht,

c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,

d) das in Schritt c) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umsetzt,

e) das in Schritt d) erhaltene silylierte Gel bei -30 bis 200 °C und 0,001 bis 20 bar trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein saures Ionenaustauscherharz einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt b) als Base NH₄OH, NaOH, KOH, Al(OH)₃ oder kolloidale Kieselsäure einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt b) erhaltene SiO₂-Gel bei 20 bis 90 °C und einem pH-Wert von 6 bis 11 für eine Dauer von 1 bis 48 Stunden altern läßt, bevor man es in Schritt c) wäscht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert 6 bis 9 beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer 1 bis 24 Stunden beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) das Gel solange wäscht, bis sein Wassergehalt ≤ 2 Gew.-% ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als organisches Lösungsmittel Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan oder Toluol einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) als Silylierungsmittel Mono-, Di- oder Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan oder Hexamethyldisilazan einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt d) erhaltene silylierte Gel mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht, bevor man es in Schritt e) trocknet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt e) das silylierte Gel bei 0 bis 100 °C trocknet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das silylierte Gel in Schritt e) bei 0,01 bis 5 bar trocknet. 5
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das silylierte Gel in Schritt e) bei 0,1 bis 2 bar trocknet. 10
14. Xerogel, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13. 15
15. Verwendung des Xerogels nach Anspruch 14 als Wärmeisolationmittel.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 9307

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	GB-A-682 574 (DOW CORNING LIMITED) * Beispiel 1 *	1,8,9	C01B33/16 C04B30/00
A	* Seite 3, Zeile 5 - Zeile 7 * ---	15	
A	CHEMISCHES ZENTRALBLATT, Nr. 20, 1965, Berlin, D E; Zusammenfassung Nr. 2187, *das ganze Zusammenfassung * & PRZEMYSŁ CHEM., Band 41, 1962, Seite n 87 - 90, F. POLAK ET AL. ---	1-3	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 14, 7. Oktober 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 82740a, Seite 328 ; * Zusammenfassung * & CS-A-152 568 (J. VISKA ET AL.) ---	1-3	
A	DE-C-837 384 (ULTRAKUST-GERÄTEBAU DR.-ING. OSWALD RAUDSZUS) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01B C09C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	29. März 1995		Brebion, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

DERWENT-ACC-NO: 1995-216980

DERWENT-WEEK: 200680

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of silica xerogel from aq.
water glass soln. by pH
adjustment followed by
polymerisation, using a base and
washing, silanisation and drying
under sub critical conditions

INVENTOR: JACQUINOT E; JANSEN R ; SMITH D ; SMITH
D M ; SMITH S M ; ZIMMERMANN A

PATENT-ASSIGNEE: CABOT CORP[CABO] , HOECHST AG
[FARH] , HOECHST RES &
TECHNOLOGY DEUT GMBH & CO KG
[FARH]

PRIORITY-DATA: 1993DE-4342548 (December 14, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
EP 658513 A1	June 21, 1995	DE
DE 4342548 A1	June 22, 1995	DE
JP 07257918 A	October 9, 1995	JA
US 5795556 A	August 18, 1998	EN
EP 658513 B1	June 9, 1999	DE
DE 59408391 G	July 15, 1999	DE
ES 2134311 T3	October 1, 1999	ES
JP 3854645 B2	December 6, 2006	JA

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI
 NL SE AT BE CH DE DK ES FR GB
 IT LI NL SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 658513A1	N/A	1994EP- 119307	December 7, 1994
DE 4342548A1	N/A	1993DE- 4342548	December 14, 1993
DE 59408391G	N/A	1994DE- 508391	December 7, 1994
EP 658513B1	N/A	1994EP- 119307	December 7, 1994
JP 07257918A	N/A	1994JP- 309101	December 13, 1994
JP 3854645B2	N/A	1994JP- 309101	December 13, 1994
US 5795556A	Previous Publ	1996US- 668458	June 20, 1996

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C01B33/16 20060101
CIPS	C01B33/154 20060101
CIPS	C01B33/158 20060101
CIPS	C01B33/16 20060101
CIPS	C04B30/00 20060101

CIPS

C04B38/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 658513 A1**BASIC-ABSTRACT:**

Prepn. of a xerogel involves adjusting the pH of an aq. water glass solution to below 2.2 using an acid ion exchange resin or a mineral acid. The silicic acid produced is polymerised by addition of a base, and if a mineral acid was used in the previous step, the gel is washed with water until electrolyte-free. The gel is washed with an organic solvent until its water content is below 5 wt.%. It is then treated with a silanising agent, and dried at -30 to 200 °C and at 0.001-20 bar. Also claimed are the xerogel produced; and the use of the gel as heat insulating material.

USE - As heat insulating material (claimed).

ADVANTAGE - The gel can be dried under sub-critical conditions without gel collapse occurring.

TITLE-TERMS: PREPARATION SILICA XEROGEL AQUEOUS
WATER GLASS SOLUTION PH ADJUST
FOLLOW POLYMERISE BASE WASHING
SILANISED DRY SUB CRITICAL CONDITION

DERWENT-CLASS: E36 L02

CPI-CODES: E31-P01; L02-A02A; L02-D15D; L02-G01;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code B114 B702 B720
B831 C108 C800 C802 C803 C804
C805 C807 M411 M720 N282 N301
N382 N422 N512 N513 N520 N521
N522 Q452 Specific Compounds
R01694 Registry Numbers 107016

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 1512S ; 1534S ;
NUMBERS: 1542S ; 1543S ;
1694P ; 2020S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1995-100374